



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 23 197 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 G 63/88
C 08 L 67/02
C 08 J 3/12
// C 08 G 63/90

②1 Aktenzeichen: P 42 23 197.3
②2 Anmeldetag: 15. 7. 92
④3 Offenlegungstag: 20. 1. 94

DE 42 23 197 A 1

⑦1 Anmelder:
Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Kerpes, Hans, 8766 Großheubach, DE; Thiele, Ulrich,
Dr., 6454 Bruchköbel, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung und Nachbehandlung von Polyester-Granulaten

⑤7 Verfahren zur simultanen Entaldehydisierung, Nachkondensation in fester Phase und Trocknung von linearen Polyester- und Copolyestern durch Nachbehandlung des Polyester-Granulats mit einer Diffusionsoberfläche von 1,95 bis 2,90 m²/kg, einem Granulatkorngewicht von 5 bis 15 mg und einem Schüttgewicht von 750 bis 900 kg/m³ bei 140 bis 210°C mit einem strömenden, trockenen Gasgemisch aus 60-90 Vol.-% N₂, 5-21% O₂ und 0,1-25% CO₂ (Summe 100%) bei einem Mengenverhältnis von 0,5 bis 2,5 kg/h Gasgemisch pro 1 kg/h Polyester.

DE 42 23 197 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Nachbehandlung von Granulaten linearer Polyester oder Copolyester, insbesondere eine Wärmebehandlung zur simultanen Entaldehydisierung, Nachkondensation in fester Phase und Trocknung.

Alle bekannten linearen Polyester oder Copolyester werden heute prinzipiell so hergestellt, daß die Polyesterschmelze in der Polykondensation auf einen mittleren Viskositätsgrad gebracht wird. Dabei liegt die erreichbare und ökonomisch sinnvolle Intrinsic-Viskosität, z. B. bei Polyethylenterephthalat und dessen niedrig modifizierten Copolyestern, im konventionellen Rührkesselaufkochen im Bereich von 0,55 bis 0,65 dl/g, im diskontinuierlichen Ringscheibenautoklaven im Bereich von 0,55 bis 0,85 dl/g und im kontinuierlichen Ringscheibenautoklaven im Bereich von 0,55 bis 0,95 dl/g.

Da einerseits die Herstellung von Intrinsic-Viskositäten über 0,68 dl/g, insbesondere in allen konventionellen Autoklaven, kaum möglich ist und hohe Viskositäten aus Ringscheibenreaktoren eine wesentliche Kapazitätseinschränkung nach sich ziehen und andererseits insbesondere die Polyester für Verpackungsmaterial wie Flaschen oder Becher einen sehr geringen Acetaldehydgehalt erfordern, wird nach dem Stand der Technik nach der Schmelzpolykondensation eine Festphasenkondensation durchgeführt, die zu einer Erhöhung der Intrinsic-Viskosität im allgemeinen um 0,10 bis 0,15 dl/g und zu einer Senkung des Rest-Acetaldehydgehaltes im Granulat auf unter 2,5 ppm führt. Dabei ist es von Wichtigkeit, daß außerdem der als Vinylder gebundene Acetaldehyd, auch als Depot-Acetaldehyd bezeichnet, soweit abgebaut wird, daß insbesondere bei der Verarbeitung der Polyester-Granulate zu Preformlingen für Polyesterflaschen nach dem Spritzgußverfahren im Polyester nur ein minimaler Acetaldehydgehalt nachgebildet wird. Für Mineralwässer sollten in der Flaschenwand weniger als 3 ppm Acetaldehyd nachweisbar sein.

Entsprechend sollte das zur Flaschenherstellung eingesetzte Granulat weniger als 1 ppm freien Acetaldehyd und weniger als 12 ppm gebundenen Acetaldehyd aufweisen.

Da üblicherweise die Polyester nach der Schmelzpolykondensation mit Unterwasser-Granulatoren zu amorphen Granulaten verarbeitet werden, ist vor der Festphasenkondensation, die normalerweise bei 200 bis 230°C unter Vakuum oder Inertgas, insbesondere Stickstoff, durchgeführt wird, eine Kristallisation erforderlich (z. B. US-Patente 4 064 112, 4 161 578 und 4 370 302). Des weiteren wird das kristallisierte und nachkondensierte Granulat unmittelbar vor der Weiterverarbeitung einer erneuten Trocknung unterworfen.

Nachteilig hierbei sind der hohe apparative und energetische Aufwand, besonders bei Vakuum-Verfahren, sowie gegebenenfalls die laufenden Kosten für Inertgas.

Die Entaldehydisierung von Polyethylenterephthalat durch Behandlung mit Stickstoff oder mit trockener Luft ist aus dem US-Patent 4 230 819 bekannt. Zur Erzielung ausreichend niedriger Rest-Acetaldehyd-Werte, z. B. 1,5 ppm, sind Behandlungstemperaturen von etwa 230°C erforderlich. Bei Verwendung von Luft ist aber bei solch hohen Temperaturen eine oxydative Schädigung des Polyesters zu erwarten, während Stickstoff zusätzliche Kosten verursacht.

Das US-Patent 4 223 128 schließt daher Temperaturen von mehr als 220°C bei der Festphasenpolykonden-

sation in Luft aus. Um jedoch bei niedrigerer Temperatur die gewünschte Erhöhung der Viskosität sicherzustellen, wird in diesem Patent vorgeschlagen, sehr hohe Mengen trockener Luft mit einem Taupunkt von -40 bis -80°C einzusetzen. Bei der in den Beispielen dieses Patentes angeführten Behandlungstemperatur von 200°C ist aber bei kontinuierlichen technischen Verfahren, die statt einer konstanten Verweilzeit ein mehr oder weniger breites Verweilzeit-Spektrum aufweisen, eine oxydative Schädigung einzelner Granulatkörner ebenfalls nicht auszuschließen. Des weiteren bedeutet der Einsatz derart großer Luft-Volumina große und daher teure Apparaturen sowie hoher energetischer Aufwand.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren zur Herstellung und Nachbehandlung von Granulaten linearer Polyester oder Copolyester für eine Produktion mit geringeren Kosten für Verbrauchsmaterialien sowie reduziertem apparativen und energetischen Aufwand zu vereinfachen. Gleichzeitig sollten der Acetaldehydgehalt und die Acetaldehyd-Nachbildungsrate des hergestellten Polyesters die Verwendung für Lebensmittelverpackungen, insbesondere für Flaschen für Kohlensäure-haltige Mineralwässer, erlauben, wobei eine oxydative Schädigung auch einzelner Granulatkörner unbedingt zu vermeiden ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Herstellung und Nachbehandlung von Granulaten teilkristalliner linearer Polyester oder Copolyester, bestehend aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren bzw. deren Methylester, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Bisphenyldicarbonsäure, und einem oder mehreren Diole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, die nach dem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren der Veresterung oder Umesterung unter Verwendung der bekannten Katalysatoren mit einer sich anschließenden Schmelzpolykondensation unter Vakuum hergestellt wurden. Dem Bedarf am Markt entsprechend werden Ethylenterephthalat-Homopolymere und -Copolymere mit einem Comonomergehalt von weniger als 10 Gew.-% bevorzugt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit Polyester-Granulaten mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 1,95 bis 2,90 m²/kg eine kombinierte Entaldehydisierung, Trocknung und Festphasenkondensation unter schonenden Prozeßbedingungen in Gegenwart eines Gasgemisches aus 60-90 Vol.-% N₂, 5-21 Vol.-% O₂ und 0,1-25 Vol.-% CO₂ (Summe gleich 100%) wirtschaftlich wesentlich günstiger durchgeführt werden kann, als z. B. im US-Patent 4 223 128 beschrieben wurde. Eine bevorzugte spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 2,0 bis 2,6 m²/kg, und besonders bevorzugt für die technische Ausführung ist eine spezifische Oberfläche von etwa 2,25 m²/kg.

Dabei ist die spezielle Form der Einzelkörner nicht vorgeschrieben, wobei jedoch regelmäßig geformte, kompakte Granulatkörner wie Würfel, Quader, kugelige Formen und Ellipsoide entsprechend einem technisch anzustrebenden Schüttgewicht im Bereich von 750 kg/m³ bis 900 kg/m³ bevorzugt werden. Das durchschnittliche Gewicht der einzelnen Granulatkörner kann variiert werden, wobei jedoch für eine praktikable Handhabung der Granulate in vorgenanntem Sinne ein Bereich von 5 bis 15 mg pro Granulat Korn, bevorzugt

von 7 bis 12 mg pro Granulat Korn anzustreben ist.

Das erfindungsgemäß anzuwendende Gasgemisch kann aus den Einzelkomponenten synthetisiert werden. Vorzugsweise wird Luft, die mit CO₂ und gegebenenfalls N₂ angereichert wurde, eingesetzt. Sollte im Bereich der Polyester-Syntheseanlage wegen verschärfter Umweltauflagen eine katalytische oder thermische Verbrennung für die Anlagen-Emissionen vorhanden sein, so werden für die erfindungsgemäße Nachbehandlung bevorzugt die von mitgeführtem Wasser befreiten Verbrennungsabgase eingesetzt. Die CO₂-Konzentration ist nicht kritisch, so daß eine nachträgliche Korrektur des CO₂-Gehaltes bei Verbrennungsabgasen nicht notwendig ist. Ansonsten werden CO₂-Werte im Bereich von 0,5 bis 15 Vol-% bevorzugt. Höhere Konzentrationen bis etwa 25 Vol-% stören nicht, bringen aber keine nennenswerten Vorteile.

Während das Verfahren des US-Patentes 4 223 128 für die Festphasenkondensation und Entaldehydisierung pro kg/h Polyester mindestens 3,8, vorzugsweise 4,6 bis 12,1 kg/h Luft mit einem Taupunkt unter -30°C, vorzugsweise -40 bis -80°C, die auf 180 bis 220°C, vorzugsweise 190 bis 210°C erhitzt werden müssen, vorschreibt, kommt das erfindungsgemäße Verfahren pro kg/h Polyester mit 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 kg/h des Gasgemisches mit einem Taupunkt unter -20°C, vorzugsweise -20 bis -40°C, die lediglich auf 140 bis 210°C, vorzugsweise 160 bis 185°C erhitzt werden müssen, aus. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt 5 bis 40 m/min, vorzugsweise 9 bis 36 m/min.

Die erfindungsgemäß geringere Gasmenge und die niedrigere Temperatur bedeuten bei gleicher Leistung kleinere und daher preiswertere Apparaturen sowie reduzierter Energiebedarf für Umwälzung und Erhitzung. Auch ist die Trocknung weniger aufwendig. Bei Verbrennungsabgasen kann die mitgeführte Wärme genutzt werden.

Hingegen haben die besonderen erfindungsgemäßen Anforderungen bezüglich der spezifischen Oberfläche des Polyester-Granulates keine Auswirkung auf die Wirtschaftlichkeit. CO₂ ist preiswert und die erforderliche Menge gering.

Nach dem Verfahren der Erfindung wird im Vergleich zu dem genannten US-Patent 4 223 128 der gleiche Polykondensationsgrad und Trocknungsgrad erreicht, und es werden günstigere Ergebnisse bezüglich der Entaldehydisierung erhalten.

Ausgehend von Polyester mit einer Intrinsic-Viskosität im Bereich von 0,45 bis 0,95 dl/g, vorzugsweise 0,63 bis 0,79 dl/g, beträgt der Anstieg der Intrinsic-Viskosität während der Entaldehydisierung 0,02 bis 0,20 dl/g, vorzugsweise 0,04 bis 0,08 dl/g.

Das behandelte Granulat weist einen Gehalt an freiem Acetaldehyd von weniger als 1 ppm, vorzugsweise von weniger als 0,8 ppm, und an gebundenem Acetaldehyd von weniger als 12 ppm, vorzugsweise von weniger als 10 ppm auf.

Hierbei wird der Gehalt an freiem, im Polyethylenterephthalat physikalisch gelösten Acetaldehyd wie folgt bestimmt:

Das zu analysierende Ethylenterephthalat-Homopolymer oder -Copolymer wird nach Abkühlung mit flüssigem Stickstoff gemahlen, und die Siebfraktion kleiner 0,4 mm für die Analyse verwendet. 2,0 g der zu bestimmenden Polyester-Probe werden in eine mit Stickstoff gespülte 30-ml-Flasche mit Septum gegeben, die Flasche verschlossen und während 90 min bei 150°C gehalten.

ten. Durch das Septum wird dem Gasraum der Flasche eine 2-ml-Probe des Stickstoff-Acetaldehyd-Gasgemisches entnommen und der Acetaldehydgehalt gaschromatographisch bestimmt.

Der im Ethylenterephthalat-Polymer chemisch gebundene Acetaldehyd, auch Deposit-Acetaldehyd genannt, wird wie folgt ermittelt:

2,0 g der, wie zuvor beschriebenen, gemahlenen und gesiebten Polyester-Probe werden in eine mit Stickstoff gespülte 30-ml-Flasche mit Septum gegeben und 1,0 g destilliertes Wasser zugesetzt. Nach Verschließen der Flasche wird diese 15 h bei 150°C gehalten, danach auf 90°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 90 min gehalten. Die Bestimmung des Acetaldehyds erfolgt, wie zuvor, gaschromatographisch an einer 2-ml-Probe.

Der Rest-Feuchtigkeitsgehalt des behandelten Granulates liegt unter 0,003 Gew.-%, so daß dieses Granulat ohne weitere Trocknung unmittelbar weiterverarbeitet werden kann. Bei längerer Zwischenlagerung des Granulats kann allerdings ein erneuter Feuchtigkeitsanstieg auftreten.

Die erfindungsgemäße Behandlung hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Farbe des Granulats. Der nach Hunter an kristallisiertem Polyester-Granulat ermittelte b-Farbwert liegt nach erfolgter Wärmebehandlung üblicherweise um 0,5 bis 3,0, vorzugsweise um 1,5 bis 2,0 Einheiten höher als vor der Wärmebehandlung.

Die Behandlungstemperatur im Bereich von 140 bis 210°C wird durch die chemische Zusammensetzung des Polyesters mitbestimmt. Grundsätzlich ist die anzuwendende Temperatur um so höher, je höher die Schmelztemperatur des Polyesters. Für Polyethylenterephthalat und dessen niedrig modifizierte Copolyester empfiehlt sich eine Temperatur im Bereich von 170 bis 185°C, vorzugsweise von etwa 180°C.

Die Behandlungsdauer richtet sich primär nach dem zu erzielenden Restgehalt an Acetaldehyd und liegt bei 2 bis 20 h, vorzugsweise bei 5 bis 12 h. Für eine Reduzierung des freien Acetaldehydgehaltes auf weniger als 1 ppm werden normalerweise 10 bis 12 h benötigt. In diesem Zeitraum wird gleichzeitig ein Anstieg der Intrinsic-Viskosität um 0,06 bis 0,08 dl/g beobachtet. Die gleichzeitige Granulat-Trocknung erfordert keine höheren Behandlungszeiten.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die bei dem Verarbeiter des Polyester-Granulates nach Zwischenlagerung erneut notwendige Trocknung rascher und unter milderer Bedingungen durchgeführt werden kann als bei den heute am Markt üblichen Polyester-Granulaten.

Das während der Behandlung durch das Polyester-Granulat strömende Gasgemisch kann abgeführt werden und zusammen mit anderen Emissionen des Betriebes beispielsweise verbrannt werden oder, wenn zulässig, direkt in die Atmosphäre abgelassen werden. Die Rückführung nach Reinigung und Trocknung ist ebenfalls möglich. Bei der Entfernung flüchtiger organischer Verbindungen durch Verbrennung entstehendes zusätzliches Kohlendioxid kann in dem rückzuführenden Gasgemisch verbleiben. Die Feuchtigkeit braucht nur bis zu einem Taupunkt im Bereich von -20 bis -40°C entfernt zu werden.

Unbehandeltes Polyester-Granulat liegt normalerweise im amorphen Zustand vor, verbunden mit einer erhöhten Neigung zu Agglomerat-Bildung bei Wärmeeinwirkung. Es ist daher meist erforderlich, das Granulat vor der erfindungsgemäßen Behandlung einer Kristalli-

sation zu unterwerfen.

Diese Kristallisation kann, wie in den eingangs genannten Patenten beschrieben, durch Behandlung mit einem Gasstrom bei einer Temperatur im Bereich von 150°C bis 210°C während 0,5 bis 3 h im gasdurchströmten Fest- oder Wirbelbettreaktor oder im Rühr-, Schaufel- oder Schneckenkristallisator erfolgen. Für die Kristallisation kann Luft oder das gleiche Gasgemisch wie für die Nachbehandlung eingesetzt werden.

Eine weitere Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, die Herstellung des Granulats aus der Schmelze so zu modifizieren, daß teilkristallines Granulat anfällt, welches bei Erwärmung auf Temperaturen oberhalb der Glasumwandlungstemperatur nicht zur Verklebung neigt. Dies wird dadurch erreicht, daß der in der Schmelzpolykondensation hergestellte Polyester im geschmolzenen Zustand in Stränge geformt wird, diese Stränge zumindest oberflächlich auf Temperaturen im Bereich Glasübergangstemperatur bis 30°C unterhalb der Schmelztemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur um mindestens das 2-fache verstreckt oder verzogen, vorzugsweise um das 4- bis 6-fache verstreckt oder um das 20- bis 60-fache verzogen, und unmittelbar danach zu Granulat geschnitten werden. Dabei ist so zu verfahren, daß die Stränge nach der Verstreckung auf Temperaturen im Bereich Glasumwandlungstemperatur bis 30°C unterhalb der Schmelztemperatur gebracht werden, da der verstreckte Polyesterstrang nur so sauber geschnitten werden kann. Für Polyethylenterephthalat und seine niedrig modifizierten Copolymere beträgt die Strecktemperatur bevorzugt 90 bis 130°C und die Schneidtemperatur 90 bis 220°C, wobei die Schneidtemperatur gleich oder höher ist als die Strecktemperatur. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensweise ist die während des Verstreckens eintretende teilweise Entaldehydisierung, die dem während der für amorphe Granulate üblichen Kristallisation beobachteten Acetaldehyd-Abbau gleichkommt. Das so hergestellte Granulat kann unmittelbar der erfindungsgemäßen Nachbehandlung unterworfen werden.

Bei Einhaltung der Erfindung zugrundeliegenden spezifischen Oberfläche der Granulatkörner ist es zum Beispiel auch möglich, Polyester-Granulate für textile Anwendungen, die vor der Verspinnung notwendigerweise getrocknet werden müssen, in der Schmelzphase nur bis zu einer Intrinsic-Viskosität von 0,50 bis 0,58 dl/g zu polykondensieren und den Molekulargewichtsaufbau auf die für die Spinnerei übliche Intrinsic-Viskosität von 0,61 bis 0,66 dl/g während der Trocknung vorzunehmen. Eine wesentliche Kapazitätssteigerung ist die Folge.

Bei der Herstellung von Polyestern und Copolyestern für Getränkeflaschen steht bei Einstellung einer Intrinsic-Viskosität in der Schmelze von 0,68 bis 0,72 dl/g die Entaldehydisierung auf Acetaldehyd-Restgehalte von weniger als 1 ppm im Vordergrund. Der sich dabei gleichzeitig einstellende Anstieg der Intrinsic-Viskosität auf 0,76 bis 0,80 dl/g ist ein willkommener Nebeneffekt.

Für die erfindungsgemäße Nachbehandlung genügen handelsübliche, preiswerte Granulatrockner.

Beispiele

Beispiel 1

Ein niedrig modifiziertes Polyethylenterephthalat mit 1,1 Gew.-% Diethylenglykol und 2,5 Gew.-% Isophthalsäure und einer Intrinsic-Viskosität von 0,670 dl/g wurde zu regelmäßig geformten Granulatkörnern mit einer

spezifischen Oberfläche von 2,25 m²/kg und einem durchschnittlichen Einzelkorngewicht von 10 mg geschnitten und anschließend mit trockener Luft, die einen Taupunkt von -20°C hatte, bei 190°C und einer Verweilzeit von 109 min kontinuierlich kristallisiert. Das Gewichtsverhältnis von Luft zu Granulat lag bei 0,1 kg : 1,0 kg pro Stunde. Im Anschluß daran wurde das Granulat in einem Trockenrohr bei 180°C Gastemperatur und einer Guttemperatur von 184 bis 187°C mit einem 74,4 Vol.-% N₂, 19,9 Vol.-% O₂, 4,8 Vol.-% CO₂ und 0,9 Vol.-% Edelgase und sonstige enthaltenden Gasgemisch, das einen Taupunkt von -25°C hatte, behandelt. Das Gewichtsverhältnis Gasgemisch zu Granulat betrug ca. 1,0 kg : 1,0 kg pro Stunde und die mittlere Verweilzeit im Rohr war 11 Stunden. Die sich dabei einstellende mittlere Gasgeschwindigkeit lag bei ca. 0,11 m/s bezogen auf das leere Rohr. Die Intrinsic-Viskosität war nach der Behandlung auf 0,730 dl/g angestiegen. Der freie Acetaldehydgehalt wurde mit 0,6 ppm und der Gehalt an gebundenem Acetaldehyd mit 7 ppm gemessen.

Standard-Flaschenvorformlinge mit einem Formgewicht von 42 g, die auf einem 48-fach Spritzgießautomaten der Fa. Husky hergestellt wurden, zeigten einen freien Acetaldehydgehalt von 2,1 bis 2,8 ppm (Aufschmelzung bei 285°C, Zykluszeit 18 s, Schneckenrückdruck 50% = 47 bar).

Beispiel 2

Die in der Zusammensetzung wie in Beispiel 1 beschriebene Polyesterschmelze wurde im diskontinuierlichen Ringscheibenreaktor auf eine Intrinsic-Viskosität von durchschnittlich 0,790 dl/g polykondensiert. Aus der Schmelze wurden Granulatkörner mit einer spezifischen Oberfläche von 2,15 m²/kg und einem durchschnittlichen Einzelkorngewicht von 11 mg hergestellt. Die Kristallisation wurde bei 185°C mit Luft durchgeführt, die 3000 ppm Feuchtigkeit enthielt. Die mittlere Verweildauer betrug 109 min. Das Verhältnis Luft zu Granulat wurde auf 0,1 : 1 eingestellt.

Im Anschluß daran wurde das Granulat in einem Trockenrohr bei 175°C Gastemperatur bei einer Guttemperatur von 181 bis 183°C mit einem Gasgemisch aus ca. 78,1 Vol.-% N₂, 18,7 Vol.-% O₂, 2,2 Vol.-% CO₂ und 1,0 Vol.-% Edelgase und sonstige behandelt, das einen Taupunkt von -25°C hatte. Das Gewichtsverhältnis Gasgemisch : Granulat betrug 1,0 kg : 1,0 kg pro Stunde und die mittlere Verweilzeit im Rohr war 11 Stunden. Die sich dabei einstellende Gasgeschwindigkeit lag bei ca. 0,11 m/s bezogen auf das leere Rohr. Die Intrinsic-Viskosität war nach der Behandlung auf 0,830 dl/g angestiegen, wobei nach der Kristallisation mit feuchter Luft die Intrinsic-Viskosität von ursprünglich 0,79 auf 0,76 dl/g abgefallen war. Der freie Acetaldehydgehalt wurde mit 0,7 ppm und der Gehalt an gebundenem Acetaldehyd mit 10 ppm gemessen.

Standard-Flaschenvorformlinge mit einem Formgewicht von 42 g, die auf einem 48-fach Spritzgießautomaten der Fa. Husky hergestellt wurden, zeigten einen freien Acetaldehydgehalt von 2,5 bis 3,4 ppm.

Beispiel 3

Die Polyesterschmelze aus dem Ringscheibenreaktor des Beispiels 2 wurde zu ovalen und amorphen Strängen (d_{max} 4 mm, d_{min} 3,5 mm) geformt. Die Stränge wurden auf 90°C erwärmt und mit einem Streckverhältnis 1 : 6 verstreckt, wobei die Stranggeschwindigkeit vor dem

Streckspalt 15 m/min und nach dem Streckspalt 90 m/min betrug. Die vollkommen ausgestreckten Stränge wurden anschließend auf 150°C erwärmt und zu regelmäßigem ovalen Granulat mit einer spezifischen Oberfläche von 2,51 m²/kg und einem mittleren Gewicht der Einzelkörner von 6 mg granuliert (d_{\max} 1,8 mm, d_{\min} 1,6 mm, $l = 1,8$ mm).

Die Kristallinität nach dem Verstrecken betrug 39% (Dichte). Das Granulat wurde ohne weitere Kristallisation bei 180°C 11 Stunden mit einem Gasgemisch aus ca. 78,1 Vol-% N₂, 8,0 Vol-% O₂, 12,9 Vol-% CO₂ und 1,0 Vol-% Edelgase und sonstige, das einen Taupunkt von -25°C hatte, behandelt. Dabei war das Gewichtsverhältnis Gasgemisch zu Granulat 1 kg : 1 kg pro Stunde. Nach der Behandlung wurde eine Viskosität von 0,85 dl/g gemessen.

Der freie Acetaldehydgehalt betrug 0,4 ppm und die Acetaldehydrückbildung (Depot-Aldehyd) lag bei 6 ppm. Nach Aufschmelzen des Granulates in einem Extruder wurde bei einer Schmelztemperatur von 285°C und einer mittleren Verweilzeit der Schmelze von 30 s ein freier Gehalt an Acetaldehyd von 2,5 ppm gemessen.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Die in der Zusammensetzung wie in Beispiel 1 beschriebene Polyesterschmelze mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,64 dl/g wurde zu einem Granulat mit einer spezifischen Oberfläche von 1,89 m²/kg geformt. Dabei betrug das mittlere Gewicht der Einzelkörner 17 mg. Das Granulat wurde wie in Beispiel 1 beschrieben kristallisiert und mit dem gleichen Gasgemisch behandelt. Der gemessene Viskositätsanstieg betrug 0,03 dl/g, der Gehalt an freiem Acetaldehyd war 2,1 ppm und der Gehalt an gebundenem Acetaldehyd betrug 14 ppm. Die Rückbildung von freiem Acetaldehyd während einer Aufschmelzung im Extruder bei 285°C Schmelztemperatur und einer Verweilzeit der Schmelze von 30 s betrug 5,8 ppm.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Ein ovales, gleichförmiges Polyester-Granulat (1,8 Gew.-% DEG) (d_{\max} 3,0 mm, d_{\min} 2,5 mm, $l = 3$ mm) mit einem mittleren Gewicht der Einzelkörner von 26 mg und einer spezifischen Oberfläche von 1,45 m²/kg sowie einer Intrinsic-Viskosität von 0,63 dl/g wurde im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 218°C und einer Verweildauer von 109 min kristallisiert. Das Gewichtsverhältnis Stickstoff zu Granulat betrug 0,1 kg : 1,0 kg pro Stunde. Der Taupunkt des Stickstoffes betrug -20°C.

Anschließend wurde das Granulat mit Stickstoff der Temperatur 215°C bei einer sich einstellenden Granulattemperatur von 215 bis 217°C im Trockenrohr 11 Stunden behandelt. Das Gewichtsverhältnis von Stickstoff zu Granulat betrug 1 kg : 1 kg pro Stunde und der Taupunkt des Stickstoffes -25°C. Die Gasgeschwindigkeit stellte sich mit ca. 0,11 m/s bezogen auf das leere Rohr ein. Die Intrinsic-Viskosität nach der Behandlung betrug 0,76 dl/g. Der freie Acetaldehyd wurde mit 2,3 ppm und der gebundene Acetaldehyd mit 12 ppm gemessen.

Standard-Flaschenvorformlinge mit einem Formgewicht von 42 g, die auf einem 48-fach Spritzgießautomaten der Fa. Husky hergestellt wurden, zeigten einen freien Acetaldehydgehalt von 3,5 bis 5,0 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung und thermischen Nachbehandlung von Granulaten aus Ethylenterephthalat-Homopolyestern oder -Copolyestern ausgehend von Polyestern mit einer Intrinsic-Viskosität im Bereich von 0,45 bis 0,95 dl/g, wobei in dem nachbehandelten Granulat weniger als 1 ppm an freiem Acetaldehyd und weniger als 12 ppm an gebundenem Acetaldehyd vorliegen, **dadurch gekennzeichnet**, daß teilkristallines Granulat des Polyesters mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 1,95 bis 2,90 m²/kg, einem Granulatkorngewicht im Bereich von 5 bis 15 mg und einem Schüttgewicht im Bereich von 750 bis 900 kg/m³ während 2 bis 20 h bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 210°C mit einem Gasgemisch aus 60–90 Vol-% N₂, 5–21 Vol-% O₂ und 0,1–25 Vol-% CO₂ (Summe 100%) mit einem Taupunkt unter -20°C und einer Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 5 bis 40 m/min bei einem Mengenverhältnis von 0,5 bis 2,5 kg/h Gasgemisch pro 1,0 kg/h Polyester behandelt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von Polyestern mit einer Intrinsic-Viskosität im Bereich von 0,63 bis 0,79 dl/g ausgegangen wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline Granulat eine spezifische Oberfläche im Bereich von 2,0 bis 2,6 m²/kg und ein Granulatkorngewicht im Bereich von 7 bis 12 mg aufweist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des teilkristallinen Granulates bei einer Temperatur im Bereich von 160 bis 185°C mit einem Gasgemisch mit einem Taupunkt im Bereich von -20 bis -40°C und einer Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 9 bis 36 m/min bei einem Mengenverhältnis von 1,0 bis 1,5 kg/h Gasgemisch pro 1,0 kg/h Polyester erfolgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Gasgemisch die Abgase einer Verbrennung der Polyester-Synthesenanlage-Emissionen verwendet werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise aus geschmolzenem Polyester hergestellte Granulat vor der Nachbehandlung einer Kristallisation in Luft oder in dem Gasgemisch bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 210°C während 0,5 bis 3 h unterworfen wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline Granulat hergestellt wird, indem Polyester im geschmolzenen Zustand in Stränge geformt wird, diese Stränge zumindest oberflächlich auf Temperaturen im Bereich Glasübergangstemperatur bis 30°C unterhalb der Schmelztemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur um mindestens das 2-fache verstreckt oder verzogen und unmittelbar danach bei einer Temperatur im Bereich Verstrecktemperatur bis 30°C unterhalb der Schmelztemperatur zu Granulat geschnitten werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstrecktemperatur im Bereich von 90 bis 130°C und die Schneidtemperatur im Bereich von 90 bis 220°C liegt, wobei die Schneid-

temperatur gleich oder höher ist als die Strecktemperatur.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65